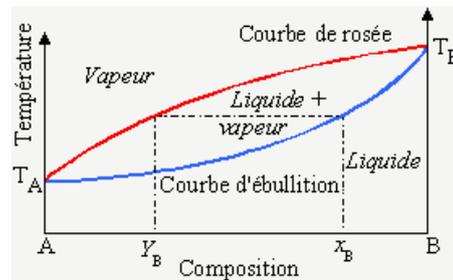


Cours thermodynamique des solutions

Cellule télé-enseignement UC1



Equipe de formation

Table des matières



Objectifs	3
I - Exercice : Test d'entrée	4
1. Exercice	5
2. Exercice	6
II - Chapitre 2 : Les équilibres entre phases	7
1. Diagramme d'équilibre binaire	7
1.1. <i>Equilibre liquide-vapeur</i>	9
1.2. <i>Equilibre liquide-liquide</i>	11
III - Post-test	12
Références	13
Bibliographie	14

Objectifs

A l'issue de ce chapitre, l'étudiant sera capable de :

- D'identifier les différents types de diagrammes d'équilibres binaires.
- Préciser le nombre et la nature des phases en équilibre
- Déterminer la composition des phases (analyse).

Pré-requis : L'étudiant doit avoir :

- Quelques notions fondamentales : variables usuelles, fraction massique et molaire
- Des notions de phase, variance et la règle des phases

0. Exercice

Le deuxième principe de la thermodynamique définit une fonction d'état appelée :

- enthalpie (H)
- entropie (S)
- énergie interne (U)
- énergie libre F

0. Exercice

L'entropie est une grandeur:

- nulle
- intensive
- extensive

Chapitre 2 : Les équilibres entre phases

IV

Diagramme d'équilibre binaire

7

Une phase est un milieu homogène qui présente les mêmes propriétés physico-chimiques. La matière peut se trouver sous différentes phases : vapeur, liquide, solides .

- Dans cette partie, nous allons aborder les diagrammes d'équilibre entre phases pour les systèmes binaires (équilibre liquide-vapeur, équilibre liquide-liquide et l'équilibre liquide-solide).

1. Diagramme d'équilibre binaire

Equilibre liquide-vapeur

9

Equilibre liquide-liquide

11

Le diagramme d'équilibre binaire est formé de deux constituants. Il permet de représenter les domaines de stabilité des phases ainsi que les conditions d'équilibre entre les phases en fonction de la température, la pression et la composition (massique ou molaire).

on distingue deux types de diagrammes binaires :

- Diagramme d'équilibre binaire d'un système à miscibilité totale.
- Diagramme d'équilibre binaire d'un système à miscibilité partielle.

La règle des phases donne la variance (V) d'un système thermodynamique à l'équilibre :

$$V = C + 2 - \phi$$

C : nombre de constituants

ϕ : nombre de phases

Pour un système binaire :

Equilibre liquide-vapeur

$$C=2 ; \varphi=1 \text{ donc } V=2+2-1=3$$

1.1. Equilibre liquide-vapeur

1.1.1. Liquides totalement miscibles (solution idéale)

 Définition

Un mélange idéal est celui qui obéit à la loi de Raoult dans toute l'étendue des concentrations, à toute température et à toute pression ^{p.13 ↗}.

- Pour la phase liquide on applique la loi de Raoult pour un système binaire :

$$P^L = P_1^* x_1 + P_2^* x_2$$

avec P_i^* : pression de vapeur saturante du constituant pur

et $x_1 + x_2 = 1$

- Pour la phase vapeur on applique la loi de Dalton pour un système binaire :

$$P^V = P_1^* y_1 + P_2^* y_2 = P y_1 + P y_2$$

Donc pour un équilibre liquide-vapeur on peut écrire :

$$P^L = P^V = P \text{ et } T^L = T^V = T \quad P = P_1^* x_1 + P_2^* x_2 = P y_1 + P y_2$$

On distingue deux types de diagrammes : Diagrammes isobares, diagrammes isothermes.

 Remarque

Dans les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (ELV), on trouve trois domaines : liquide (L), liquide+vapeur (L+V), vapeur (V) séparés par la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.

a) Les types de diagrammes

i Diagrammes à un seul fuseau

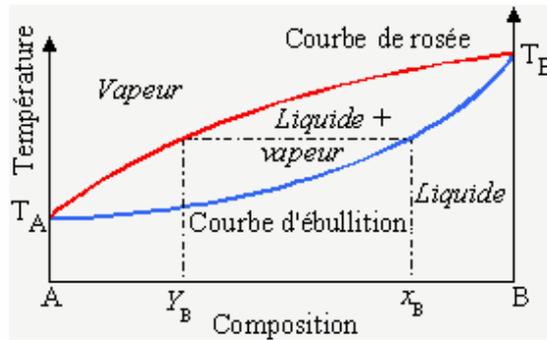


Diagramme binaire isobare

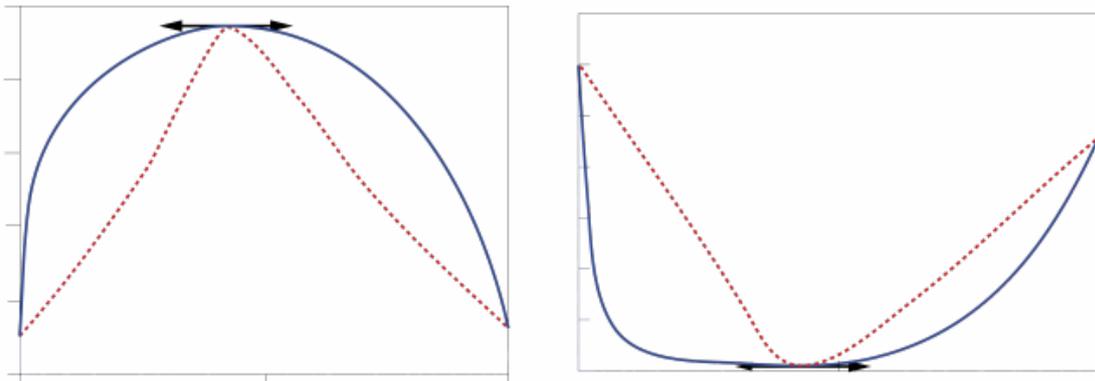
ii Diagrammes à deux fuseaux : homoazéotropie

Définition : Mélange azéotrope

Au point azéotrope la composition de la phase liquide et la phase vapeur sont égales, ainsi il bout à température constante et se comporte comme un corps pur.

Il existe deux types de mélanges azéotropique :

- Azéotrope minimum comme par exemple le système eau-éthanol
- Azéotrope à maximum, le cas du système eau-acide nitrique



Allure de diagramme isobare avec azéotrope

1.2. Equilibre liquide-liquide

1.2.1. Liquides non ou partiellement miscibles

La solubilité du nitrobenzène dans l'hexane ainsi que celle de l'hexane dans le nitrobenzène varie avec la température et par conséquent, les compositions et les proportions des deux phases changent en même temps que la température. On construit donc un diagramme température-composition pour représenter la composition du système à chaque température. Le diagramme de phases est illustré sur la figure suivante :

p.13 ↗

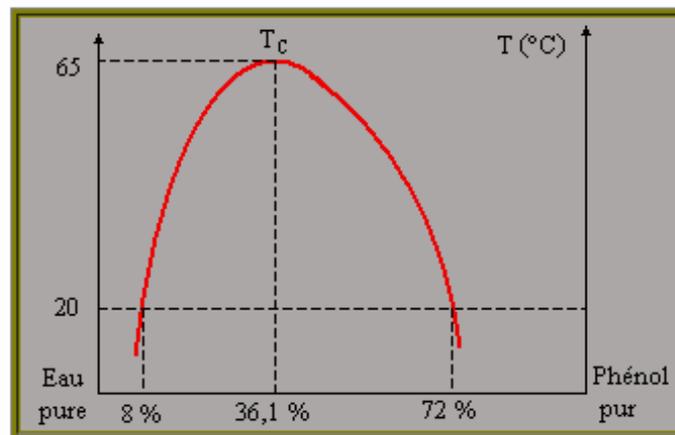
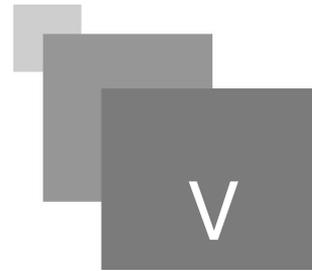


Diagramme isobare du mélange eau+phénol

Post-test



Exercice

Le diagramme binaire liquide-vapeur eau-méthanol présente un point remarquable appelé eutectique.

- Vrai
- Faux

Exercice

Lors du mélange d'eau et de butan-1-ol on obtient en général deux phases liquides, l'une riche en eau, l'autre riche en butan-1-ol, on parle alors de :

- liquides partiellement miscibles
- liquides miscibles

Exercice

Dans les diagrammes isothermes, la courbe de bulle est toujours au-dessus de la courbe de rosée ?

- Vrai
- Faux

Exercice

La loi de Raoult permet de faire le lien entre les compositions de la phase liquide et de la phase solide

- Vrai
- Faux

Références

1

E. Darmois. La thermodynamique des solutions. J. Phys. Radium, 1943, 4 (7), pp.129-142.

2

http://cmcp.uca.ma/Diagramme_Binaire/chapitre_II.htm

3

http://www.uqac.ca/chimie_ens/Thermochimie/Chap_htm/CHAP_10.html

4

http://www.uqac.ca/chimie_ens/Chimie_physique/cadres/Cadre_chap_7.htm

5

http://nte.mines-albi.fr/Thermo/co/uc_Azeotropie.html

